

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277060

(P2003-277060,A)

(43)公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51)Int.Cl.
 C 01 G 25/00
 B 01 D 53/94
 B 01 J 23/56
 23/63

識別記号
 ZAB

F I
 C 01 G 25/00
 B 01 J 23/56
 B 01 D 53/56
 104 A

テクノ-1(参考)

4 D 0 4 8

3 0 1 A 4 G 0 4 8

ZAB 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 回)

(21)出願番号 特願2002-81593(P2002-81593)

(22)出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に続く

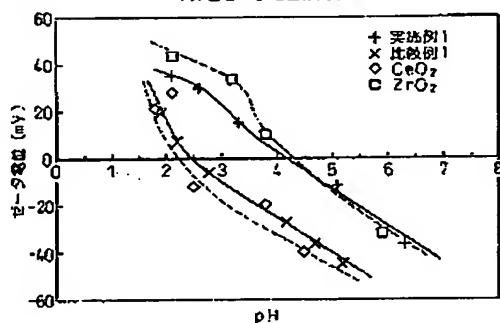
(54)【発明の名前】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物

(57)【要約】

【課題】 高温下での耐久性が改良され、安定したO/S比能を有するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を提供する。

【解決手段】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも8.5%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。好ましくは、前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0であり、巻土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、1.5モル%未満で含む。また、本発明は、CeO₂を核とし、その核の周りにZrO₂が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

図2 pHとゼータ電位の関係



(2) 特開2003-277060

2

度変動し、特定の狭い範囲から外れることが起こり得る。

【0004】ここで、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、含まれるCe原子が3価と4価の価数変化を生じることができ。そして、O₂を比較的多く含む酸化性雰囲気では、Ce原子が3価から4価に価数変化を生じて酸素を吸収し、COとHCを比較的多く含む還元性雰囲気では、Ce原子が4価から3価に価数変化を生じて酸素を放出するといった、酸素吸収能(OSC)を発揮することができる。したがって、セリウム-ジルコニウム複合酸化物を排気ガス浄化用触媒に含めると、触媒成分の近傍における排気ガス組成の変動が緩和され、上記の排気ガス浄化をより効率的に進行させることができる。

【0005】これに加えて、セリウム-ジルコニウム複合酸化物の酸素吸収に伴って、かなりの発熱が生じるため、この発熱をエンジン始動時の触媒の暖機に利用し、触媒活性の開始時期を早めることができる。このため、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、排気ガス浄化用触媒の助触媒として使用されている。かかるセリウム-ジルコニウム複合酸化物の先行技術としては、特開平10-194742号公報、特開平6-279027号公報等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、こうしたセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、一般に、約1000°C以上の高温に長期間曝されると、OSC能の低下を来たし、耐久性が十分ではないという問題がある。したがって、本発明は、高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、セリウム-ジルコニウム複合酸化物であって、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9～9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物によって達成される。

【0008】即ち、本発明は、特定の組成を有するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、とりわけ、3.5を上回る等電点を有することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0009】この「等電点」は、スラリー中の粒子の電気泳動に基づいて測定される特性値であって、本発明で規定する方法において、CeO₂の等電点は2.4であり、ZrO₂の等電点は4.0である。即ち、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、CeO₂とZrO₂の双方を含みながら、ZrO₂に近い等電点を有することを特徴とする。

【0010】かかる等電点として、本発明のセリウム-

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9～9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項2】前記Ce/Zrのモル比が3/7～7/3であり、前記等電点が3.8～5.0である請求項1に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項3】希土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、15モル%未満で含む請求項1又は2に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項4】セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、CeO₂を核とし、その核の周囲にZrO₂が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項5】前記CeO₂の核が5～20nmの直徑を有する請求項4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】セリウム、及びジルコニウム化合物溶液又はジルコニアソルを混合して懸濁液を調製した後、乾燥・焼成することを特徴とする請求項1又は4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に限し、とりわけ、内燃機関の排気ガス浄化用触媒に助触媒として使用されるのに適するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの有害物質は、COとHCを酸化すると同時に、NO_xをO₂に還元する三元触媒等によって浄化することができる。かかる三元触媒は、一般に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属の触媒成分をγ-アルミニウム等の酸化物の担体に担持して構成される。

【0003】こうした三元触媒においてCOとHCの酸化、及びNO_xの還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が適切に制御されて、排気ガス組成が特定の狭い範囲にあることが必要である。しかし、実際にには、制御系の時間遅れ等によって排気ガス組成がある程

(3)

特開2003-277060

3

ジルコニウム複合金属酸化物は、 CeO_2 と ZrO_2 の組成が同等の従来技術のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物よりも頭著に高い値を有する。また、かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に Pt を担持してなる排気ガス浄化用触媒の耐久性能は、従来技術のそれよりも頭著に改良される。

【0011】これらのことから、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、それを構成する粒子が、外側が主として ZrO_2 、内側が主として CeO_2 からなる図1のような状態を呈し、こうした状態は、 ZrO_2 に特に希土類金属から選択された少量の元素が共存するときに安定化されるものと考えられる。即ち、本発明は、別な局面において、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、 Ce と Zr の合計モル数が少なくとも85%であり、 CeO_2 を核とし、その核の周りに ZrO_2 が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0012】 ZrO_2 と CeO_2 がこのような存在形態を呈することにより、耐熱性の高い ZrO_2 がセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の粒子の形態を保持し、それによって、内側の CeO_2 、及び/又は内側と外側の境界領域の CeO_2 - ZrO_2 が経時に安定してOSC能を発揮することができるものと推定される。なお、図1は、あくまでモデル的な説明図であって、本発明を限定するものではない。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、 Ce と Zr の合計モル数が少なくとも85%であり、 Ce/Zr のモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とし、より好ましくは、前記 Ce/Zr のモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0である。本発明において、「等電点」とは、JIS規格R1638に記載の電位滴定法の1つであるストップウォッチ法によって測定される値と定義する。

【0014】また、「セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物」とは、少なくとも Ce と Zr を含み、さらに別な「金属」を含むことができる酸化物である。このさらに別な「金属」は、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、f-ブロック金属から広範囲に選択することができ、具体的には、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、ランタン(La)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pt)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、チタン(Ti)、錫(Sn)、ジ

16

4

ルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タンクスチル(W)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びタンタル(Ta)等であることができる。

【0015】好ましくは、上記のさらに別な「金属」は、La、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd等の希土類金属の少なくとも1種であり、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、15モル%未満の量で含まれる。「金属」がこれらの希土類金属の場合、核の周りの ZrO_2 が特に安定化されるものと考えられる。

【0016】かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、好ましくは、セリウム源としてセリアゾルを用いて調製され、セリアゾル、及びジルコニウム化合物溶液又はジルコニアゾル、及び好ましくはさらに別な「金属」の金属化合物溶液又はゾルを所定の割合で混合して懸濁液を調製した後、乾燥、焼成することによって得ることができる。

20

【0017】ここで、「セリアゾル」、「ジルコニアゾル」等の「ゾル」とは、液体の特には水に分散した酸化物又は水和物のコロイドであって、焼成してセリア、ジルコニア等の金属酸化物を生成する物質を意味し、具体的には、セリウム又はジルコニウム等のアルコキシド、アセチルアセトナト、酢酸塩、硝酸塩等を溶液中で加水分解等して得られた物質が例示される。また、「ジルコニア化合物溶液」には、オキシ硝酸ジルコニウム $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、塩化ジルコニウム ZrCl_4 等の水溶液が例示される。

30

【0018】焼成は、例えば、600~900°Cの大気雰囲気中で数時間加熱する条件が適切である。このようにして得られたセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を必要により粉碎工程に供した後、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が担持されて、排気ガス浄化用触媒が調製することができる。かかる排気ガス浄化用触媒は、約1000°Cの温度に曝されてもOSC能が有意に劣化せずに、安定した高い排気ガス浄化性能を発揮することができる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0019】

【実施例】実施例1

193.33gのセリアゾル(CeO_2 として15質量%、多木化学製、ニードラルU-15)に、100gのイオン交換水に41.16gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

この懸濁液を120°C×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比)：

40

50

(4)

特開2003-277060

5

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.8/3.8/4$
の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。

【0020】次いで、この複合酸化物の5.0 gを300 gのイオン交換水に分散させてスラリーを作成し、このスラリーにジニトロジアンミン白金錯体の水溶液(Pt濃度4.4質量%)を11.36 g加えて2時間攪拌した。次いで、このスラリーを120°C×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、500°C×2時間の焼成に供し、本発明のセリウム-ジルコニウム含有複合酸化物に1質量%のPtを担持した本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0021】実施例2

193.33 gの上記のセリウムに、5.0 gのイオン交換水に6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO₂として20質量%、第一希元素化学工業製、ジルコニアHA)を9.5 g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0022】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比): $\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.8/3.8/4$ の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0023】実施例3

193.33 gの上記のセリウムに、5.0 gのイオン交換水に6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO₂として12.5質量%、第一希元素化学工業、ジルコニアAC7)を154.5 g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0024】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.8/3.8/4$
の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0025】実施例4

193.33 gの上記のセリウムに、30.0 gのイオン交換水に34.66 gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99 gの硝酸ランタン、及び8.94 gの硝酸プラセオジウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0026】次いで、実施例1と同様にして、懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3 = 5.8/3.2$

6

/3/7

の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0027】比較例1

500 gのイオン交換水に73.165 gの硝酸セリウム、41.16 gのオキシ硝酸ジルコニウム、及び6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を作成した。

10 次いで、この溶液に濃度1モル/リットルのアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、共沈により沈殿物を生じさせた。

【0028】次いで、実施例1と同様にして、この沈殿物を含む溶液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.8/3.8/4$

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0029】比較例2

500 gのイオン交換水に73.17 gの硝酸セリウム、34.66 gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99 gの硝酸ランタン、及び8.94 gの硝酸プラセオジウムを溶解させた溶液を調製した。次いで、比較例1と同様にして、この溶液から共沈により沈殿物を生じさせ、水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3 = 5.8/3.2$

/3/7

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0030】比較例3

500 gのイオン交換水に29 gの酸化セリウム粉末を分散させ、次いで、20.0 gのイオン交換水に41.16 gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、スラリーを調製した。次いで、このスラリーに、比較例1と同様にしてアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、ジルコニウムとイットリウムを含む沈殿物を生じさせた。

【0031】次いで、水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

$\text{CeO}_3/\text{ZrO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.8/3.8/4$

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、比較例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

(5)

特開2003-277060

8

7

【0032】-等電点の測定-

実施例1～4と比較例1～3の各セリウム-ジルコニウム複合金層酸化物について、JIS規格R1638に記載の電気泳道顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法に準じて、等電点を測定した。この結果を表1にまとめて示す。また、図2に、実施例1と比較例1のセリウム-ジルコニウム複合金層酸化物、及びCeO₂粉末とZrO₂粉末について、上記の測定方法において等電点を求めるために測定されたpHとゼータ電位の関係を示す。

【0033】これらの結果から、実施例と比較例のセリウム-ジルコニウム複合金層酸化物の等電点に明らかな相違があり、実施例では、ZrO₂粉末に近い等電点を示し、比較例では、CeO₂粉末に近い等電点を示すことが分かる。しかるに、実施例1～3と比較例1及び3、実施例4と比較例2では、セリウム-ジルコニウム複合金層酸化物の組成は同等であるため、これらの相違は、CeO₂とZrO₂の存在形態に由来するものと判断され、実施例では、図1に示すように、CeO₂を核としてその周りにZrO₂が存在するために、ZrO₂粉末に近い等電点を示すものと考えられる。

*29

*【0034】-触媒性能評価-

実施例1～4と比較例1～3の各排気ガス浄化用触媒を圧縮・解碎して、直徑約2mmのペレットにした各2.0gについて、触媒性能を評価した。耐久性の改良効果を把握するため、各排気ガス浄化用触媒を1000°C×3時間の耐久処理に供した後、触媒性能を評価した。

【0035】評価条件は、OSC能の差異が結果に現れるように、表1に示す組成のリッチガス/リーンガスが1分毎に切り替わる条件とし、触媒床温度を10°C/分の速度で400°Cまで昇温させながらC₃H₈(HC)、NO、COの各成分の浄化率を測定した。触媒性能は、これらの成分が50%浄化される温度を指標とした。この結果を表2にまとめて示す。

【0036】

【発明の効果】高湿下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合金層酸化物を提供することができる。

【0037】

【表1】

〔表1〕評価用のガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₈ (ppm)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0038】

【表2】

(5)

特開2003-277060

9

10

〔表2〕触媒性能と等電点の測定結果

組成	質量比	IC	ED	OD	等電点
実施例1 Ce-Zr-Y-O	58/38/4	234	266	160	4.2
実施例2 Ce-Zr-Y-O	58/38/4	253	286	221	3.0
実施例3 Ce-Zr-Y-O	58/38/4	263	301	216	4.1
実施例4 Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	245	270	201	4.0
比較例1 Ce-Zr-Y-O	58/38/4	260	308	242	2.5
比較例2 Ce-Zr-La-Pr-O	58/32/3/7	269	303	253	2.2
比較例3 Ce-Zr-Y-O	58/38/4	302	366	299	3.3

【図面の簡単な説明】

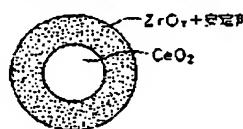
【図1】本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属化物のモデル図である。

【図2】等電点の測定におけるpHとゼータ電位の関係

を示すグラフである。

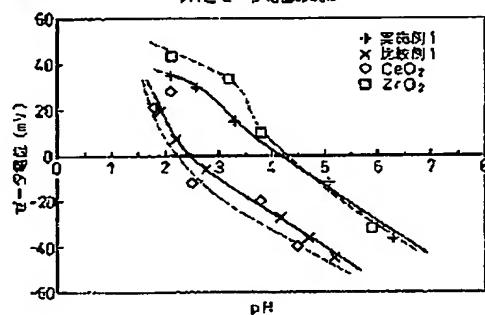
*

【図1】

図1
本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属化物のモデル図

【図2】

図2 pHとゼータ電位の関係



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA08X
 BA18X BA19X BA30X BA31Y
 BA33Y BA42X EA04
 4G048 AA03 AB02 AB06 AC08 AD04
 AE05
 4G059 AA03 AA08 BA05A BA05B
 BB06A BC38A BC40A BC40B
 BC42A BC42B BC43A BC43B
 BC44A BC44B CA03 CA09
 EC27 FA01 FB06 FB30 FB57
 FC08